



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 198 45 867 A 1

51 Int. Cl.⁶:
G 01 N 13/02
G 01 N 9/02

21 Aktenzeichen: 198 45 867.3
22 Anmeldetag: 5. 10. 98
43 Offenlegungstag: 22. 7. 99

DE 198 45 867 A 1

66 Innere Priorität:
197 44 059. 2 06. 10. 97

71 Anmelder:
Institut für Polymerforschung Dresden e.V., 01069
Dresden, DE

74 Vertreter:
PFENNING MEINIG & PARTNER, 01217 Dresden

72 Erfinder:
Grundke, Karina, Dr., 01109 Dresden, DE;
Jacobasch, Hans-Jörg, Prof. Dr., 01187 Dresden,
DE; Arnold, Dietrich, 01445 Radebeul, DE;
Uhlmann, Petra, Dr., 01277 Dresden, DE; Michel,
Stefan, 01099 Dresden, DE; Jenschke, Wolfgang,
Dr., 01169 Dresden, DE; Neumann, A.W., Prof.,
Toronto, Ontario, CA; Rio, Oscar del, Toronto,
Ontario, CA

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Vorrichtung und Verfahren zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Polymerschmelzen

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Polymerschmelzen und eine zu dessen Durchführung geeignete Vorrichtung. Ausgehend von bekannten Lösungen, bei der die Außenkontur geschmolzener Polymertropfen mit Mitteln der elektronischen Bildverarbeitung, bei vorgebbaren Temperaturen bestimmt wird, soll insbesondere die Meßgenauigkeit verbessert werden. Dabei wird so verfahren, daß in einem temperierten Rezipienten die Oberflächenspannung durch Bestimmung der Außenkontur des Tropfens der Probe bestimmt wird, wobei die Masse der jeweiligen Probe bestimmt wird, wobei die Masse der jeweiligen Probe vor und/oder nach der Bestimmung der Oberflächenspannung zur Bestimmung der Dichte der Probe ermittelt wird.

DE 198 45 867 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Polymerschmelzen, bei der die Außenkontur von geschmolzenen Polymertropfen mit einer elektronischen Bildverarbeitung, bei vorgebbaren Temperaturen und ggf. Drücken bestimmbar ist.

Für die verschiedensten Applikationen von Polymeren ist es von Bedeutung, deren Oberflächeneigenschaften und dabei insbesondere die Oberflächenspannung bzw. das Benetzungsvermögen von Polymeren auf verschiedenen anderen Ausgangsmaterialien (z. B. Glas- oder Kunststofffasern) zu kennen, so daß eine optimale Auswahl von Polymeren für die jeweiligen Applikationen erfolgen kann. Außerdem ist es häufig wichtig und interessant, die entsprechenden Eigenschaften von Polymermischungen bzw. die Änderungen der Eigenschaften durch die Zugabe von Additiven bewerten zu können.

Für die Bestimmung von Oberflächenspannungen an flüssigen Proben haben sich die verschiedensten Meßverfahren und Meßprinzipien durchgesetzt, deren verschiedene Ergebnisse jedoch nicht ohne weiteres miteinander verglichen werden können, so daß man bereits bei Auswahl des entsprechenden Meßverfahrens einen Einfluß auf die Qualität der erhaltbaren Aussagen über die Oberflächeneigenschaften des jeweiligen Polymers ausüben kann.

Dabei spielt insbesondere die Tatsache eine Rolle, daß die verschiedenen Messungen in verschiedenen Meßapparaturen durchgeführt werden und demzufolge nicht immer unter miteinander vergleichbaren Bedingungen erfolgen. Dies führt zusätzlich neben den verschiedenen Einflüssen, die bei den verschiedenen Meßprinzipien auftreten, zur Beeinflussung der Meßergebnisse und deren Bewertung.

So ist es in jüngster Zeit durch verbesserte Auswerteverfahren bei der Tropfenprofilanalyse liegender und hängender Flüssigkeitstropfen möglich geworden, die Oberflächenspannung bzw. die Benetzung von verschiedenen flüssigen Materialien unter Verwendung der elektronischen Bildverarbeitung und entsprechender spezieller Software zu bestimmen.

Dabei ist es üblich, die Dichte der jeweiligen Flüssigkeit (z. B. Polymerschmelze) und die lokale Erdbeschleunigung vor der Tropfenprofilanalyse in einen Computer einzugeben. Durch bekannte Verfahren der elektronischen Bildverarbeitung werden die Koordinaten des experimentellen Tropfenprofils, die unter Verwendung einer Lichtquelle in Verbindung mit einer Optik und einer üblicherweise hierfür verwendeten CCD-Kamera erfaßt worden sind, mit diesem Computer bestimmt.

Durch die Verwendung einer speziellen Software kann dann im Nachgang die Oberflächenspannung der Polymerschmelze, der Benetzungswinkel für den Fall eines liegenden Tropfens, das jeweilige Volumen des geschmolzenen Polymertropfens und der Kontaktradius des Tropfens mittels Computer berechnet und ausgegeben werden.

Bei der optischen Bestimmung des Tropfenvolumens mit einer elektronischen Bildverarbeitung ist ein vollkommen achsensymmetrischer Tropfen erforderlich, um den Meßfehler klein zu halten. Hierfür werden bestimmte Substrate (z. B. Si-Wafer), die optimale richtungsunabhängige, homogene und glatte Oberflächeneigenschaften aufweisen und die Spreitung zu einem solchen optimalen Tropfen ermöglichen, verwendet.

Solche Substrate sind aber teuer und bewirken Wärmeleitungsprobleme. Außerdem können sie nur für die Auswertung an liegenden Tropfen verwendet werden.

Daneben ist es bekannt, die Oberflächenspannung und

Benetzung von Polymeren unter Ausnutzung des Wilhelmy-Prinzips zu bestimmen. Hierbei wird das Polymer in einem Gefäß geschmolzen und eine Faser mit bestimmtem Durchmesser aus verschiedenen Materialien durch Relativbewegung von Schmelze und Faser aufeinander zu bewegt, so daß die Faser in die Schmelze eintaucht und je nach verwendeter Paarung von Fasermaterial und Polymer die Faser benetzt wird. Gleichzeitig wird mit einer entsprechend empfindlichen Waage die Kraft, die an der Faser wirkt, bestimmt. Dabei sind verschiedene Kraftkomponenten bekannt oder können vernachlässigt werden, so daß der Anteil der Kraft, der durch die Benetzung des Polymers an der Faser wirkt, selektiv erfaßbar ist. Die Berechnung wird dabei soweit reduziert, daß die Oberflächenspannung der Polymerschmelze durch Verhältnisbildung von gemessener Kraft und bekanntem Umfang der eingetauchten Faser ermittelt werden kann. Das entsprechende Verfahren und die hierfür verwendete Vorrichtung sind z. B. in "Grenzflächenphänomene an Pulverlackfilmen" von P. Uhlmann, K. Grundke u. a. in "Farbe und Lack 10211 (1996), Seiten 48-55 und in Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects 116 (1996) 93-104 beschrieben.

Bei der Berechnung wird jedoch immer vorausgesetzt, daß eine vollständige Benetzung mit einem Randwinkel 0° erfolgt ist, und der entsprechende Fehler in Kauf genommen.

Obwohl bei der dort gezeigten Vorrichtung auch eine optische Überwachung mit einer CCD-Kamera erfolgt, wird das erfaßte bzw. aufgenommene Bild bei der Bewertung der Oberflächeneigenschaften der Polymerschmelze außer acht gelassen und es wird, wie bereits erwähnt, die Oberflächenspannungsmessung auf die reine Kraftmessung reduziert.

Eine ähnliche Lösung ist in DE 38 08 860 A1 beschrieben, wobei hierzu die Methode der Bestimmung des Randwinkels eines Tropfens, der durch Benetzung eines Festkörpers gebildet wird, herangezogen wird. Dabei wird mit bekannten Mitteln der elektronischen Bildverarbeitung ein Videobild eines solchen Tropfens ausgewertet und aus dem bereits erwähnten Randwinkel die Oberflächenspannung eines Substrates mathematisch bestimmt.

Die Verwendung von Mitteln der elektronischen Bildverarbeitung zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten durch Erfassung eines Tropfenbildes ist ebenfalls in WO 92/16 824 A2 beschrieben, wobei ebenfalls die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit mit Hilfe des Bildes berechnet wird.

Die Verwendung von photographischen Mitteln, in äquivalenter Form zu der elektronischen Bildverarbeitung, geht aus DE 34 41 317 A1 hervor. Dabei wird ein photographisch erhaltenes Bild eines Tropfens vermessen und die Oberflächenspannung ebenfalls mathematisch berechnet.

In US 5,615,276 ist wiederum die Verwendung einer elektronischen Bildverarbeitung zur Bestimmung der Oberflächenspannung an Flüssigkeitstropfen beschrieben.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, eine Möglichkeit zu schaffen, um Oberflächenspannungen für Polymerschmelzen in komplexer Weise zu bestimmen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungsformen und Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich bei Anwendung der in den untergeordneten Ansprüchen enthaltenen Merkmale.

Die Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann dabei so auf gebaut sein, daß die Oberflächenspannung von Polymerschmelzen bei verschiedenen vorgebaren Temperaturen und ggf. Drücken unter nahezu gleichen Bedingungen auf verschiedene Art und Weise, d. h. mit verschiedenen Meßprinzipien bestimmt werden kann

und so eine Möglichkeit geschaffen worden ist, miteinander vergleichbare Meßergebnisse zu erhalten.

Dabei wird ein temperierbarer Rezipient verwendet, in dem unter Verwendung eines beweglichen Probenstisches, auf dem ein Substrat angeordnet werden kann und dort die Oberflächenspannung für einen liegenden Tropfen unter Verwendung bekannter Verfahren der elektronischen Bildverarbeitung und einer speziellen Tropfenprofilanalysensoftware bestimmt werden kann.

In den Rezipienten kann außerdem eine beheizbare, bewegliche Spritze durch mindestens eine Durchführung einführbar sein, wobei die Außenkontur eines an der Spritze der Kanüle hängenden Tropfens entsprechend ausgewertet werden kann.

Die Spitze der Kanüle und der Probenstisch, inklusive Substrat, können dabei so angeordnet werden, daß sich der liegende bzw. der hängende Tropfen im Strahlengang zwischen einer Lichtquelle und einer Optik, die vor einer CCD-Kamera angeordnet ist, befindet, so daß der mit der CCD-Kamera erfaßte Bildausschnitt die gesamte jeweilige Tropfenkontur enthält.

Eine weitere Alternative, mit der die Oberflächenspannung sowohl für einen liegenden Tropfen, wie auch für einen hängenden Tropfen über die Bestimmung der Außenkontur bestimmbar ist, besteht darin, daß der Tropfen durch Aufschmelzen der jeweiligen Polymerprobe auf einer kreisrunden Fläche eines Stempels ausgebildet wird. Ein solcher Stempel kann günstigerweise aus einem nahezu beliebigen Material, mit bevorzugt guter Wärmeleitfähigkeit, verwendet werden, so daß der finanzielle Aufwand, gegenüber den bisher teuren hierfür verwendeten Substraten stark verringert werden kann. Es ist lediglich zu sichern, daß es zu keinerlei chemischen Reaktionen zwischen dem Stempelmaterial und dem Polymer kommt, die die Polymereigenschaften entsprechend beeinflussen würden. Dabei muß die gesamte ebene, kreisrunde Fläche des Stempels benetzt sein. Außerdem ist eine ausreichende Temperaturstabilität des verwendeten Materials erforderlich.

Ein solcher Stempel sollte günstigerweise, zumindest teilweise kegelförmig ausgebildet sein, wobei die kreisrunde Fläche und die kegelförmige Mantelfläche einen Winkel, der ungleich 90° ist, einschließen sollten. Vorteilhaft ist es, diesen Winkel kleiner als 90° und besonders vorteilhaft im Bereich zwischen 80° und 30° zu halten.

Es wird dann so verfahren, daß eine relativ einfach empirisch zu ermittelnde Masse des jeweiligen Polymers auf die kreisrunde Fläche des Stempels in fester Form aufgebracht und anschließend aufgeschmolzen wird. Die polymerspezifisch zu verwendende Masse wird dabei so ausgewählt, daß sich bei einem liegenden Tropfen ein Randwinkel zwischen 60° und 90° , bei der jeweils höchsten Meßtemperatur ausbildet. Bevorzugt sollte die Polymermasse so ausgewählt werden, daß ein Randwinkelbereich zwischen 70° und 80° erreicht werden kann.

Ein solcher Stempel sollte günstigerweise mittels eines Halters bzw. einer Halterung gehalten werden. Dabei kann ein solcher Halter, der den Stempel für die Auswertung an einem liegenden Tropfen fixiert, auch auf den Probenstisch aufgesetzt werden.

Der bereits beschriebene Stempel kann aber auch für die Auswertung an einem hängenden Tropfen ohne weiteres und unverändert verwendet werden. Hierzu ist es lediglich erforderlich, einen solchen Stempel mittels einer geeigneten Halterung in um 180° gedrehter Stellung, gegenüber dem Verfahren, der Bestimmung an einem liegenden Tropfen, während der Messung anzuordnen.

In diesem Fall wirkt sich der sehr gut erfaßbare Randwinkel, durch den gut erfaßbaren Absatz, der durch den Winkel

zwischen kreisrunder Fläche und kegelförmigem Mantelbereich des Stempels ausgebildet ist, besonders vorteilhaft aus.

Bei der Bestimmung der Oberflächenspannung an einem hängenden Tropfen kann es erforderlich sein, die jeweilige Polymermasse zu variieren. In der Regel ist die Masse hierbei geringfügig größer, als bei einem liegenden Tropfen. Auch in diesem Fall kann die erforderliche Polymermasse auf einfache Art und Weise empirisch ermittelt werden, wobei die Form eines solchen hängenden Tropfens nicht zu gestreckt und nicht zu rund sein sollte. Bei einer zu runden Form liegt zwar eine Laplace Form vor, Unterschiede in der Oberflächenspannung beeinflussen das Tropfenprofil aber kaum, so daß in diesem Fall die Oberflächenspannung nur schwer bestimmbar ist.

Bei zu gestreckter Form des Tropfens verhindert die Viskosität das Abreißen des Tropfens. Daraus ergibt sich eine Abweichung von der Laplace Form, die zu größeren Fehlern bei der Bestimmung der Oberflächenspannung führt.

Generell ist jedoch festzuhalten, daß für die bereits beschriebenen verfahrensmäßigen und die nachfolgend noch zu beschreibenden Varianten, generell die Temperatur der Umgebung, d. h. der entsprechenden Atmosphäre, der Schmelztemperatur (Meßtemperatur) angepaßt sein muß, um eine Wärmeabgabe von Tropfen an das jeweilige Gas bzw. in umgekehrter Richtung zu vermeiden.

Durch die beschriebene Stempelgeometrie, die von Hause aus eine kreisrunde Form vorgibt, kann das Erfordernis der achsensymmetrischen Ausbildung eines auszuwertenden Tropfens einfach und ohne weiteres erreicht werden. Mittels der Kante am Stempel wird ein Abfließen in vertikaler Richtung (liegender Tropfen) durch die so ausgebildete Barriere verhindert. Außerdem kann hierdurch die Tropfengeometrie, insbesondere infolge der vergrößerten Winkeländerung einfacher bestimmt und der Meßfehler verringert werden.

Mit der vollständigen Benetzung der kreisrunden Fläche des Stempels sowie dem idealen Verhältnis zwischen der eingesetzten Masse der jeweiligen Polymerprobe und dem Durchmesser der kreisrunden Fläche des verwendeten Stempels stellt sich ein optimales Tropfenprofil ein, das trotz messungsbedingter Temperaturänderung in einem geeigneten Bereich zur Profilauswertung verbleibt.

Dadurch, daß erfindungsgemäß die Dichte- und Oberflächenspannung zumindest nahezu simultan erfolgt, wird der Meßfehler stark verkleinert. ++ Eine Erhöhung der Meßgenauigkeit ist weiterhin durch die Bestimmung der Oberflächenspannung, mittels der Volumenbestimmung an einem hängenden Tropfen größer, als dies bei der entsprechenden Vorgehensweise an einem liegenden Tropfen der Fall ist. Diese Tatsache beruht auf der größeren Veränderung der Profildform, infolge des höheren Einflusses der Gravitationskraft an einem hängenden Tropfenprofil.

Für die entsprechende Auswertung an einem hängenden Tropfen, kann der bereits beschriebene Stempel mittels einer speziellen Halterung eingesetzt werden. Die Halterung sollte so ausgestaltet sein, daß der Stempel vertikal, mit der kreisrunden Fläche nach unten, fixiert gehalten werden kann.

Eine solche Halterung kann auch eine Küvette aufweisen, die so angeordnet und ausgebildet ist, daß das Tropfenvolumen, wie bereits beschrieben, bestimmt werden kann.

Es bietet sich jedoch eine weitere Möglichkeit, die den Anwendungsbereich der Erfindung erweitert, mit einer solchen Küvette in Verbindung mit einem an einem bereits beschriebenen Stempel hängenden Tropfen, an. Hierbei wird in der Küvette ein zweites aufgeschmolzenes Polymer vorgelegt und der am Stempel hängende Polymertropfen in das geschmolzene Polymer eingetaucht.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung kann zusätzlich wei-

ter gebildet werden, in dem die Oberflächenspannung mit dem bekannten Wilhelmy-Prinzip zusätzlich bewertet und bestimmt werden kann. Hierfür kann die Vorrichtung so ausgebildet werden, daß die Spritze durch eine Vorrichtung ersetzt bzw. ergänzt wird, mit der eine in die Polymerschmelze einführbare Faser in der bekannten Form benetzt wird. Dabei besteht einmal die Möglichkeit, die entsprechende Kraft in der bekannten Form zu messen und zusätzlich kann der durch die Benetzung der Faser an dieser ausgebildete Meniskus nicht nur optisch erfaßt, sondern das entsprechende Bild auch mit Verfahren der elektronischen Bildverarbeitung ausgewertet werden, so daß vorteilhaft auch der Benetzungswinkel gemessen und bewertet werden kann.

Günstig ist es, den in der erfindungsgemäßen Vorrichtung verwendeten temperierbaren Probenstisch so zu gestalten, daß eine definierte Bewegung in vertikaler Richtung möglich ist. Dadurch kann dieser einmal bei der Auswertung eines hängenden Tropfens aus dem Bild entfernt werden und zum anderen kann diese Bewegung für das Eintauchen der Faser in die Polymerschmelze berücksichtigt werden. Das Eintauchen der Faser kann auf diese Weise weg- und geschwindigkeitsabhängig erfaßt werden. Der Probenstisch sollte günstigerweise auch in horizontaler Richtung bewegbar sein, um mehrere Polymerproben, die dort angeordnet sind unter gleichen Umgebungsbedingungen zu vermessen.

Bei der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist nicht nur der Rezipient mit einer Heizung und einer Kühlung für die Temperierung ausgestattet, sondern der Probenstisch verfügt neben einer Heizung, die bevorzugt elektrisch erfolgen kann, über eine Kühlung, wobei die Kühlung durch im Probenstisch enthaltene Kanäle, durch die günstigerweise Stickstoff als Kühlmittel geführt werden kann, gebildet wird.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung kann günstig so betrieben werden, daß zuerst die Oberflächenspannung an einem an der Spitze der Kanüle hängenden Tropfen bestimmt wird und im Anschluß an diese Bestimmung an einem liegenden Tropfen, der auf dem Probenstisch bzw. dem dort angeordneten Substrat entweder nach selbsttätigem Abriß von der Kanüle oder mittels einer Vorrichtung zur Abtrennung des hängenden Tropfens erzeugt wird. Die Oberflächenspannung beider Tropfenprofile kann unter Verwendung bekannter Verfahren der elektronischen Bildverarbeitung und einer speziellen

Tropfenprofilanalyse-Software berechnet werden. Dies eröffnet die Möglichkeit, da beide verschiedenen Meßverfahren unter gleichen Bedingungen durchgeführt worden sind, diese Werte wesentlich besser miteinander zu vergleichen, als dies vorab der Fall war.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung kann außerdem dadurch weiter gebildet werden, daß eine monochromatische Lichtquelle mit einer ausgewählten Wellenlänge oder ein im Nachgang an den Lichtaustritt der Lichtquelle angeordnetes optisches Filter verwendet wird. Dies hat den Vorteil, daß Licht mit optimalen Wellenlängen verwendet werden kann, um die elektronische Bildauswertung qualitativ zu verbessern. Dabei sollten die verwendeten Wellenlängen so ausgewählt werden, daß optimale Kontrastverhältnisse erreicht werden können.

Dies hat insbesondere bei der Messung nach dem Wilhelmy-Prinzip den Vorteil, daß der sich an der Faser ausbildende Meniskus aus geschmolzenem Polymer auch eindeutig optisch vermessen werden kann. Die verwendeten Wellenlängen sollten so ausgewählt werden, daß die optischen Eigenschaften des jeweiligen Polymers und der verwendeten Faser, insbesondere die verschiedenen Brechungsindizes, das Reflexions- und Absorptionsvermögens berücksichtigt werden und es dadurch möglich wird, die Faserdimension, insbesondere deren Durchmesser und die Benetzungs-

kontur mit kapillarer Steighöhe und Benetzungswinkel optisch zu erfassen.

Da der Austausch verschiedener monochromatischer Lichtquellen aufwendiger ist, bietet sich der einfachere Austausch entsprechender optischer Filter, die bestimmte Wellenlängen sperren, an.

Bei der Messung unter Ausnutzung des bekannten Wilhelmy-Prinzips, kann die entsprechende Probe in einem auf den Probenstisch aufsetzbaren ebenfalls temperierbaren Gefäß aufgenommen sein, dessen Durchmesser wesentlich größer als der Durchmesser der verwendeten Faser ist. Die Faser kann aber auch in einen liegenden Tropfen mit entsprechend großem Volumen eingetaucht und benetzt werden und so die Bestimmung mit diesem Prinzip durchgeführt werden.

Mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung und dem entsprechenden Verfahren ist es vorteilhaft möglich, eine einzige Probe, also eine gleiche Charge unter bereits erwähnten gleichen Bedingungen zu bestimmen.

Erfindungsgemäß ist die Masse der jeweiligen Probe vor und/oder nach der Bestimmung der Oberflächenspannung zu bestimmen, um den bisher in Kauf genommenen Fehler, der durch lediglich Eingabe der Dichte auftrat, zu kompensieren. Die Dichte kann durch sehr genaue Ermittlung der Masse, z. B. mit einer Präzisionswaage und der Volumenbestimmung der jeweiligen Probe mit Hilfe einer speziellen Auswertesoftware bei der Tropfenprofilanalyse sehr genau bestimmt werden. Dies hat gegenüber der herkömmlichen Vorgehensweise den wesentlichen Vorteil, daß die Oberflächenspannung bei den verschiedensten Temperaturen und Meßverfahren immer unter Berücksichtigung der exakten Dichte der jeweiligen Probe bestimmt wird. Dagegen wurde bisher die Dichte parallel in anderen Apparaturen, unter anderen Bedingungen unter in Kaufnahme von Fehlern ermittelt.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können sowohl die Oberflächenspannung, wie auch die Grenzflächenspannung eines in eine andere Flüssigkeit getauchten bzw. von dieser umgebenen Tropfens bestimmt werden, wobei zur Ermittlung der Grenzflächenspannung die Dichtedifferenz von Probe und Umgebungsflüssigkeit bekannt sein muß. Außerdem kann simultan der Kontaktwinkel liegender Tropfen ermittelt werden.

Dabei kann so vorgegangen werden, daß das optisch gemessene jeweilige Tropfenprofil unter Berücksichtigung der Laplace-Gleichung

$$\Delta P = \gamma (1/R_1 + 1/R_2)$$

an ein vorgebbares theoretisches Tropfenprofil angepaßt wird. Hierbei γ ist die Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung, ΔP ist die Druckdifferenz an der Ober- bzw. Grenzfläche des Tropfens und R_1 und R_2 sind die zwei Krümmungsradien des Tropfens.

Die beste Anpassung zwischen experimentellem und theoretischem Tropfenprofil definiert die korrekte Oberflächen-/Grenzflächenspannung und, im Fall liegender Tropfen, den Kontaktwinkel.

Zur Bewertung der Übereinstimmung des experimentellen Tropfenprofils mit einer berechneten Laplace-Kurve wird folgende Zielfunktion gebildet:

$$E(a) = \sum_{i=1}^N w_i e_i [s_i(a) a] \quad (1)$$

Diese Funktion beschreibt die Abweichung des experimentellen vom theoretischen Profil als die Summe der ge-

wichtigen Einzelfehler ϵ_i .

Der Wert E der Zielfunktion ist eine Funktion eines Parametersatzes a , mit den Elementen a_k , $k = 1, \dots, M$. Das Ziel der Analyse ist es, die Werte von a_k zu berechnen, die E minimieren, das heißt, einen Parametersatz a zu finden, der die beste Anpassung zwischen experimentellen Punkten (optisch gemessen) und der Laplace-Kurve angibt. Die Zielfunktion wird einen einzelnen absoluten Minimalwert an einem Punkt im M -dimensionalen Raum E annehmen, wobei a der Vektor von 5 Parametern ($M=5$) sein kann.

Dabei ist ϵ_i sowohl eine Funktion des Parametersatzes a , als auch der Lage des jeweiligen Punktes (x_i, y_i) , die durch seine Bogenwinkellänge s_i bestimmt wird. Darüberhinaus hängt s_i von den Werten der Parameter in a ab.

Weitere Details des mathematischen Verfahrens sind in dem Buch A.W. Neumann, J.K. Spelt (eds.) "Applied surface Thermodynamics", Surfactant Science Series Vol. 63, Marcel Dekker, New York (1996), Kap. 10 beschrieben.

Der Vorteil des oben beschriebenen mathematischen Verfahrens besteht u. a. darin, daß die Kenntnis der tatsächlichen Koordinaten des Scheitelpunktes des Tropfens nicht mehr erforderlich ist. Für die Berechnung können einige beliebige optisch erfaßte Punkte entlang des experimentellen Tropfenprofils mit ihren Koordinaten x_i, y_i benutzt werden, wobei deren Genauigkeit wieder das letztendliche Ergebnis in seiner Genauigkeit beeinflusst.

Bei der Bestimmung von tatsächlichem Tropfenvolumen, Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung und ggf. Kontaktwinkel wird mit Hilfe eines speziellen Softwareprogramms automatisch in mehreren Zyklen (ca. 10) die Anpassung des tatsächlichen an das theoretische Tropfenprofil durchgeführt, wobei jeweils mindestens zehn, günstiger jedoch zwanzig verschiedene ermittelte Punkte mit ihren Koordinaten des tatsächlichen Tropfenprofils aus der Bildverarbeitung verwendet werden.

Neben den bereits genannten Größen können außerdem die Oberfläche des tatsächlichen Tropfens und für einen liegenden Tropfen der Kontaktradius mit dem Substrat ermittelt werden.

Mit der Erfindung erhöht sich die Meßgenauigkeit erheblich, so daß z. B. der Randwinkel mit einer Genauigkeit besser als ± 0.3 bestimmt werden kann.

Bei der erfindungsgemäßen Vorrichtung sind im Rezipienten an verschiedenen Orten, z. B. an der Kanüle, an der temperierbaren Spritze, am Probenstisch und an weiteren Orten im Rezipienten Temperatursensoren angeordnet, die für die Regelung bzw. Steuerung der Temperatur ausgenutzt werden. Dabei kann im einfachsten Fall die Temperierung durch einfache Mittelwertbildung der verschiedenen gemessenen Temperatursignale erfolgen. Günstiger ist es jedoch, die gemessenen Temperatursignale der verschiedenen Temperatursensoren, deren lokale Anordnung berücksichtigend, verschieden zu wichten. Diese Wichtung kann weiter unter Berücksichtigung der jeweiligen Auswertung erfolgen. So ist es z. B. vorteilhaft, bei der Auswertung der Grenzflächenspannung eines hängenden Tropfens, die Temperatursignale der Temperatursensoren, die an der Kanüle bzw. in deren Nähe angeordnet sind, höher zu bewerten, als die von diesem Ort weiter entfernten. Wird dagegen die Bestimmung an einem liegenden Tropfen durchgeführt, sollten die Temperatursignale, die am bzw. in der Nähe des Probenstisches angeordnet sind, höher gewertet werden.

Es ist außerdem möglich, die jeweilige Viskosität der Probe zu bestimmen, wenn die Faser in die geschmolzene Probe eingetaucht und wieder herausgezogen wird. Unter Nutzung der bekannten Relativgeschwindigkeit und der gemessenen auf die Faser wirkenden Kraft kann die Viskosität temperaturabhängig gemessen werden.

Zur Vermeidung von weiteren Meßfehlern, kann die jeweilige Polymerprobe vor der eigentlichen Bestimmung der Oberflächen- und ggf. der Grenzflächenspannung entgast und blasenfrei gemacht werden. Hierfür wird zumindest während der Aufschmelzphase ein Druck im Rezipienten erzeugt, der unterhalb des atmosphärischen Umgebungsdrucks liegt. Dies kann auch ein Vakuum sein. Dadurch kann das Volumen der jeweiligen Polymerprobe genauer bestimmt werden. Die Entgasung kann auch in einer gesonderten Kammer vorab durchgeführt werden.

Nach der Entgasung kann die Grenzflächenspannung an der nun blasenfreien Polymerprobe bestimmt werden, wobei die Grenzflächenspannung bei mehreren vorgebbaren Temperaturen erfaßt wird. Dies kann gestuft beim Erwärmen oder Abkühlen der tropfenförmigen Polymerprobe erfolgen, wobei bei Erreichen der jeweils gewünschten Temperaturstufe, diese solange gehalten wird, bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat, d. h. das sämtliche Gegenstände im Rezipienten, die Polymerprobe und die Atmosphäre im Rezipienten auf der nahezu gleichen Temperatur gehalten sind.

Nachfolgend soll die Erfindung an Ausführungsbeispielen näher beschrieben werden.

Dabei zeigen:

Fig. 1 ein Beispiel einer erfindungsgemäßen Vorrichtung in einer schematischen Seitenansicht;

Fig. 2 das in der Fig. 1 gezeigte Beispiel in einer anderen Ansicht mit einer angeschlossenen elektronischen Bildverarbeitung;

Fig. 3 ein Beispiel eines Stempels zur Ausbildung eines liegenden oder hängenden, achsensymmetrischen Tropfens;

Fig. 4 ein erstes Beispiel eines Halters für einen Stempel nach Fig. 3;

Fig. 5 ein zweites Beispiel eines Halters für einen Stempel nach Fig. 3 und

Fig. 6 eine Halterung für einen Stempel mit einer Küvette.

Bei dem in der Fig. 1 gezeigten Beispiel einer erfindungsgemäßen Vorrichtung ist ein Rezipient 1 mit einem Anschluß an eine Vakuumpumpe, der über nicht dargestellte Ventile sperrbar ist und in dessen Bereich Drucksensoren angeordnet sind, versehen, wobei dieser Anschluß an der linken Seite des Rezipienten 1 angeordnet ist. Auf der entgegengesetzten Seite ist ein ebenfalls mit nicht dargestellten Ventilen sperrbarer Zufluß für ein inertes Gas, z. B. Argon, vorhanden. Dadurch können die Untersuchungen sowohl unter Vakuumbedingungen, wie auch unter dem Einfluß einer inerten Atmosphäre unter definierten Drücken durchgeführt werden deren komplexe Regelung und Überwachung durch mehrere nicht dargestellte Drucksensoren realisiert wird.

Der innere zentrale Bereich des Rezipienten 1, der für die eigentlichen Messungen ausgebildet ist, ist mit einer Kühlung 6 und einer Heizung 5 umschlossen oder darüber bzw. darunter angeordnet, wobei die einzelnen Kühl- und Heizelemente alternierend angeordnet sind.

Im Rezipienten 1 ist ein Probenstisch 4 angeordnet, auf den austauschbare Substrate flächenhaft aufgebracht werden können, um das Benetzungsvermögen von Polymeren in jeweils verschiedenen Paarungen bestimmen zu können. Der Probenstisch 4 ist ebenfalls mit alternierend angeordneten Kühl- und Heizelementen bestückt, so daß die jeweils gewünschte Temperatur eingestellt werden kann. In der Fig. 1 ist auf dem Probenstisch 4 auf einem Substrat ein liegender Tropfen 7 dargestellt, der mit Mitteln, die nachfolgend bei der Beschreibung der Fig. 2 weiter definiert werden, ausgewertet wird.

Oberhalb des Probenstisches 4 ist eine temperierbare Spritze 2 mit integrierter Heizung angeordnet. Dabei befin-

det sich die Spitze der Kanüle 3 der Spritze 2 am oberen Rand eines Sichtfensters, das in der Fig. 1 durch einen Kreis dargestellt ist. Mit der beheizbaren Spritze 2 ist es möglich, einen Tropfen mit vorgehbarer Temperatur als hängender Tropfen auszubilden, der wie nachfolgend noch zu beschreiben ist, ausgewertet wird.

Im Rezipienten 1 sind Temperatursensoren 10, 11, 12 und weitere Temperatursensoren 8 und 9 an der Spritze 2 und ein Temperatursensor 13 am Probenstisch 4 angeordnet, wobei die verschiedenen Temperatursignale dieser Temperatursensoren für die Steuerung und Regelung der Temperatur im Rezipienten und besonders der ausgebildeten liegenden oder hängenden Tropfen ausgenutzt und für die Auswertung der Oberflächenspannung und des Benetzungsvermögens berücksichtigt werden.

Weiterhin gewährleistet die verwendete Gas- und Vakuumtechnik eine hohe Reinheit der Atmosphäre im Rezipienteninneren, die nach vorab erfolgten Reinigungsprozeduren nur noch geringste Mengen an Substanzen enthält, die zur chemischen Veränderung der Probe bzw. der Substratoberfläche bei den gewählten Meßtemperaturen führen würden. Für die Messungen besteht zudem die Notwendigkeit die Drücke im Inneren zu erfassen, um diese für reproduzierbare Bedingungen für Messungen verschiedener Proben zugrunde zu legen. Die Anordnung der Drucksensoren ist variabel, so daß für jede Meßmethode die geeignete Position der Sensoren hergestellt werden kann und diese keine Beschädigungen erleiden. Außerdem kann die Konzentration eines oder mehrerer Gase im Rezipienten 1 durch geregelte Zu- und Abfuhr eingestellt werden, um eine definierte Atmosphäre im Rezipienten 1 einstellen zu können.

Daneben besteht, wie dies bei der allgemeinen Beschreibung der Erfindung bereits angedeutet worden ist, die Möglichkeit, z. B. die Spritze 2 durch eine andere Vorrichtung zu ersetzen, mit der die Oberflächeneigenschaften von geschmolzenen Polymeren unter Anwendung des Wilhelmy-Prinzips bestimmt werden können.

In der anderen Ansicht der erfindungsgemäßen Vorrichtung, wie sie in Fig. 2 dargestellt ist, kann die elektronische Bildverarbeitung der ausgebildeten geschmolzenen Polymertropfen deutlich erkannt werden. An sich gegenüberliegenden Rändern des Rezipienten 1 sind Fenster 20 und 20' vorhanden, durch die Licht einer Lichtquelle 15 in den Rezipienten 1 gelangt.

Die Abbildung des liegenden Tropfens 7 oder des hängenden Tropfens 14, wie dies konkret in der Fig. 2 erkannt werden kann, erfolgt dann unter Verwendung einer ersten Optik 16, die beispielsweise ein Mikroskop sein kann, auf einer herkömmlichen CCD-Kamera 17. Die mit der CCD-Kamera 17 erfaßten Bildkoordinaten des jeweiligen Tropfens werden in digitalisierter Form mit speziellen Verfahren der Tropfenprofilanalyse im Computer 18 ausgewertet, so daß die Oberflächenspannung des schmelzflüssigen Polymers bestimmt werden kann.

Zusätzlich ist eine zweite Optik 16' mit einer zweiten CCD-Kamera 17' geneigt zur ersten Optik 16 angeordnet, mit der der jeweilige Tropfen aus einer anderen Perspektive durch Fenster 20" im Bild erfaßt und das Bild elektronisch verarbeitet und mit dem Computer 18 beide Bilder für die genauere Berechnung des Volumens des Tropfens zur Verfügung stehen. Die zweite Optik 16' kann günstigerweise in einen Winkelbereich zwischen 0 und 90° in bezug zur ersten Optik 16 verschwenkt werden, wobei der jeweilige Winkel bei der Berechnung des Tropfenvolumens berücksichtigt wird. In der Fig. 2 ist ein Winkel von 45° eingestellt.

In den Darstellungen ist nicht erkennbar, daß der Computer 18 gleichzeitig zur Regelung bzw. Steuerung aller variabler Parameter der vorhandenen Komponenten eingesetzt

werden kann (wie Heizung, Kühlung, Motorsteuerung, Gas- und Vakuumtechnik).

In der Fig. 2 ist ebenfalls nicht dargestellt, daß beispielsweise am Sichtfenster 20 eine Aufnahme für optische Filter vorhanden sein kann, die je nachdem, welche Wellenlängen das optische Filter passieren sollen, ausgetauscht werden können.

Außerdem sind Schutzscheiben 21, 21' und 21" vorhanden.

In der Fig. 3 ist ein Beispiel eines hier vollständig rotationssymmetrischen Stempels 22 gezeigt, der aus Edelstahl X10CrNiS besteht, dessen Oberfläche auch mittels geeigneter Methoden chemisch, physikalisch und/oder mechanisch verändert sein kann.

Dieser Stempel 22 verfügt über eine ebene, kreisrunde Fläche 23, auf der das jeweilige aufzuschmelzende Polymer aufgebracht und in einem Rezipienten 1 entsprechend erwärmt und geschmolzen werden kann. Die kreisrunde Fläche 23 hat hier einen Durchmesser von 5 mm und eine mittlere Oberflächengüte von mindestens 50µm, so daß die empirisch zu ermittelnde Polymermasse bei dieser Stempel- und -abmessung im Bereich zwischen 15 und 25 mg liegt, wenn ein liegender Tropfen ausgebildet werden soll.

An die kreisrunde Fläche 23 schließt sich ein kegelförmiger Teil an, dessen kegelförmige Mantelfläche 24 in bezug zur kreisrunden Fläche 23, in einem Winkel kleiner als 90°, bevorzugt, wie hier dargestellt, mit einem Winkel von 60°, abgewinkelt ist. An den kegelförmigen Teil des Stempels 22 schließt sich ein bevorzugt zylinderförmiger Teil an, wobei dieser Teil auch anders gestaltet sein kann.

Der in der Fig. 3 gezeigte Stempel 22 kann sowohl bei der Bestimmung des Tropfenvolumens für liegende, wie auch für hängende Tropfen verwendet werden, wobei für die Messung an einem hängenden Tropfen die jeweilige Polymermasse bei ca. 25 bis 35 mg, für einen solchen hier gezeigten Stempel 22, liegt. Für die Bestimmung des Tropfenvolumens an einem liegenden Tropfen, unter Verwendung eines Stempels 22, wie er beispielhaft in Fig. 3 gezeigt worden ist, kann ein Halter 25 verwendet werden, wie er in Fig. 4 dargestellt ist. Ein solcher Halter 25 soll den Stempel 22 fixieren und ein Kippen verhindern, wobei außerdem gesichert werden soll, daß die kreisrunde Fläche 23 exakt horizontal ausgerichtet ist.

Außerdem soll eine sehr gute Wärmeübertragung von der Heizung bzw. Kühlung zum Stempel 22, durch vergrößerte Berührungsflächen erreicht werden können.

Ein solcher Halter 25 kann, wie in Fig. 4 dargestellt, eine rotationssymmetrische Scheibe, mit einer Dicke von ca. 5 mm sein, in deren Zentrum eine Bohrung von 5 mm ausgebildet ist, in die der Stempel 22 mit seinem zylinderförmigen Teil eingeführt werden kann. Die Halterung 25 kann dann großflächig durch direkten Kontakt temperiert werden und infolge des relativ großen Kontaktbereiches, an der inneren Mantelfläche der Bohrung mit der äußeren Mantelfläche des zylinderförmigen Teils des Stempels 22 ein relativ schneller Temperatúrausgleich erreicht werden. Hierfür steht auch die gute Wärmeleitfähigkeit des verwendeten Metalls, wobei hier ebenfalls für die Halterung 25, der gleiche Edelstahl verwendet werden kann, wie er für den Stempel 22 gewählt wurde.

In der Fig. 5 ist ein weiteres Beispiel eines Halters 26 für einen Stempel 22, wie er beispielhaft in Fig. 3 dargestellt worden ist, in zwei Ansichten gezeigt.

Die obere Darstellung in Fig. 5 ist eine Seitenansicht auf einen Halter 26 dargestellt, der aus dem gleichen Edelstahl hergestellt worden ist, wie dies auch für den Stempel 22 der Fall war. Die untere Darstellung zeigt eine Draufsicht auf den Halter 26.

Der Halter 26 kann, wie bei diesem Beispiel gezeigt, als Zylinder – aber auch in nicht dargestellter Form z. B. als Quader ausgebildet sein.

Durch den Halter 26 ist eine Fensterbohrung 27 geführt, in die der Stempel 22 mit seiner kreisrunden Fläche 23 und demzufolge auch der daran bzw. darauf ausgebildete hängende bzw. liegende Tropfen 7 oder 14 hineinragt und im Strahlengang der Lichtquelle 15 und der Optik 16 angeordnet werden kann. Der Stempel 22 kann durch die Einführbohrung 28 gesteckt und mittels der Fixierung 29, z. B. eines Gewindestiftes am Halter 26 befestigt werden. Die Einführbohrung 28 stellt eine relativ genaue Passung mit dem Außendurchmesser des Stempels 22 dar, so daß ein großflächiger Kontakt, vorteilhaft für die Wärmeübertragung, erreicht werden kann.

Der Halter 26 mit fixiertem Stempel 22 kann in zwei Stellungen in den Rezipienten 1 eingesetzt werden. Dabei ist in der Fig. 5 die Stellung dargestellt, in der eine Volumenbestimmung an einem hängenden Tropfen möglich ist. Wird der Halter 26 um 180° gedreht, kann die Tropfenvolumenbestimmung bei einem liegenden Tropfen erfolgen.

Günstigerweise können im Halter 26 Kanäle zur Durchführung von Fluiden für dessen Temperierung vorhanden sein, die gegebenenfalls an die Rezipientenheizung 5 bzw. Rezipientenkühlung 6 angeschlossen werden können.

In der Fig. 6 ist in einer Explosionsdarstellung eine Halterung 30 dargestellt, mit der eine Volumenbestimmung an einem hängenden Tropfen und wie bereits im allgemeinen Teil der Beschreibung ausgeführt, auch eine Grenzflächen- spannung zu einem zweiten Polymer bestimmbar ist.

Die Halterung 30 sollte ebenfalls aus einem relativ gut wärmeleitenden Material bestehen und dabei relativ kleinformatig ausgebildet werden, so daß die Temperierung auf Grund der kleineren Eigenmasse der Halterung 30 für die Messung relativ schnell erfolgen kann.

Bei diesem Beispiel einer Halterung 30 wird ein Klemmflansch 31, der aus zwei symmetrischen Teilen besteht, die mittels Schrauben 36 verbindbar sind, verwendet. Im Klemmflansch 31 sind hier Gewindebohrungen vorhanden, in die vier Säulen 32, als Abstandshalter einer Traverse 33, einschraubbar sind. Die Traverse 33 kann formschlüssig auf die vier Säulen 32 lokal definiert aufgesetzt werden.

In der Traverse 33 ist wiederum eine Einführbohrung 39 für einen Stempel 22 vorhanden, in die dessen zylinderförmiger Teil eingeführt werden und mit dem Gewindestift 37 fixiert werden kann. Auch in diesem Fall ist wieder ein großflächiger Kontakt zwischen Traverse 33 an der inneren Mantelfläche der Einführbohrung 39 mit der äußeren zylindrischen Mantelfläche des Stempels 22 günstig. In nicht dargestellter Form ragt zumindest die kreisrunde Fläche 23 mit dem daran hängenden Tropfen 14 über den unteren Rand der Traverse 33 hinaus.

In dieser Form kann die Halterung 30 bereits für die Bestimmung des Tropfenvolumens an einem hängenden Tropfen verwendet werden.

Günstigerweise wird sie jedoch mit einem Küvettenträger 34 ergänzt, der mittels des Klemmflansches 31 gehalten werden kann. Im Küvettenträger 34 ist eine Küvette 38 ausgebildet, wobei zumindest ein Einschnitt vorhanden ist, durch den die Optik den hängenden Tropfen erfassen und dessen Volumen sowie den an der kreisrunden Fläche 23 ausgebildeten Randwinkel zu bestimmen.

In der Küvette kann ein zweites Polymer vorgelegt und aufgeschmolzen werden, in das der hängende Tropfen 14, in hier nicht dargestellter Form cintaucht, und dabei die Grenzflächen- spannung zwischen zwei geeigneten Polymerproben bestimmbar ist.

In der Traverse 33 sind Bohrungen 40 bzw. anders ge-

formte Öffnungen ausgebildet, die einem Wärmestau unterhalb der Traverse 33 entgegen wirken.

Bezugszeichenliste

- 1 Rezipient
- 2 Spritze
- 3 Kanüle
- 4 Probentisch
- 5 Rezipientenheizung
- 6 Rezipientenkühlung
- 7 Liegender Tropfen
- 8 Temperatursensor
- 9 Temperatursensor
- 10 Temperatursensor
- 11 Temperatursensor
- 12 Temperatursensor
- 13 Temperatursensor
- 14 Hängender Tropfen
- 15 Lichtquelle
- 16, 16' Optik
- 17, 17' CCD-Kamera
- 18 Computer
- 19 Videomonitor
- 20, 20', 20" Sichtfenster
- 21 Schutzscheibe
- 22 Stempel
- 23 kreisrunde Fläche
- 24 kegelförmige Mantelfläche
- 25 Halter
- 26 Halter
- 27 Fensterbohrung
- 28 Einführbohrung
- 29 Fixierung
- 30 Halterung
- 31 Klemmflansch
- 32 Säule
- 33 Traverse
- 34 Küvettenträger
- 35 Schraube
- 36 Schraube
- 37 Gewindestift
- 38 Küvette
- 39 Einführbohrung
- 40 Bohrung

Patentansprüche

1. Verfahren zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Polymerschmelzen durch Erfassung der Außenkontur von geschmolzenen Polymertropfen (7, 14) mit einer elektronischen Bildverarbeitung (17, 18, 19, 20) bei vorgebbaren Temperaturen, bei dem in einem temperierbaren Rezipienten (1) die Oberflächenspannung durch Bestimmung der Außenkontur eines Tropfens (7, 14) der Probe bestimmt wird, wobei die Masse der jeweiligen Probe vor und/oder nach der Bestimmung der Oberflächenspannung zur Bestimmung der Dichte der Probe ermittelt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Außenkontur eines hängenden und eines liegenden Tropfens (7, 14) der gleichen Probe bestimmt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Tropfenvolumen mit dem mit der elektronischen Bildverarbeitung (17, 18, 19) bestimmten Tropfenprofil bestimmt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, da-

durch gekennzeichnet, daß mit bestimmtem Tropfenvolumen und der Masse der Probe, bei bekannter lokaler Gravitationskonstante, die Dichte und Oberflächenspannung bestimmt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Tropfenvolumen mit einigen experimentell gemessenen Koordinatenpunkte (x_i , y_i) des Tropfenprofils durch Vergleich mit einem vorgebbaren theoretischen Tropfenprofil und deren Anpassung bestimmt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß eine polymerspezifisch, empirisch ermittelte Masse eines Polymers auf eine ebene, kreisrunde Fläche (23) eines Stempels (22) gegeben und aufgeschmolzen wird, wobei gesichert wird, daß sich für einen liegenden Tropfen (7) bei maximaler Meßtemperatur ein Randwinkel an der Kante der kreisrunden Fläche des Stempels (22) von mindestens 60° und maximal 90° ausbildet.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Außenkontur eines hängenden Tropfens (14), durch Anordnung des Stempels (22) in um 180° gedrehter Stellung, bestimmt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine Grenzflächenspannung durch Eintauchen eines hängenden Tropfens (14) in ein zweites aufgeschmolzenes Polymer bestimmt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in dem temperierbaren Rezipienten (1) zusätzlich die Oberflächenspannung und die Benetzung durch definiertes Eintauchen einer Faser in die Polymerschmelze nach dem Wilhelmy-Prinzip bestimmt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß Licht mit Wellenlängen unter Berücksichtigung der optischen Eigenschaften der Polymerprobe und/oder einer in die geschmolzene Probe einführbaren Faser verwendet wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur im Rezipienten (1) mit mehreren an verschiedenen Orten angeordneten Temperatursensoren (8, 9, 10, 11, 12, 13) gemessen und die Temperierung in Abhängigkeit der gemessenen Temperaturen geregelt wird, wobei je nach Meßverfahren zur Bestimmung der Oberflächenspannung die Signale der einzelnen Temperatursensoren (8, 9, 10, 11, 12, 13) unterschiedlich gewichtet werden.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Innendruck im Rezipienten (1) mit mehreren an verschiedenen Orten angeordneten Drucksensoren gemessen und der Innendruck im und/oder die Zu- und Abfuhr von Gas(en) in dem oder an dem Rezipienten (1) geregelt wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß durch definiertes Eintauchen und/oder Herausziehen der Faser in die geschmolzene Probe die Viskosität der Probe bestimmt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Bestimmung der Oberflächenspannung die jeweilige Polymerprobe beim Aufschmelzen entgast und blasenfrei wird, indem im Rezipienten (1) ein Druck erzeugt wird, der unterhalb des atmosphärischen Umgebungsdruckes liegt.

15. Vorrichtung zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Polymerschmelzen mittels eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß in einem temperierbaren Rezipienten (1) ein temperierbarer Proben- 13

stens eine Durchführung für eine temperierbare Spritze (2) an deren Austritt ein daran hängender Tropfen (14) und/oder eine in die auf dem Proben- 14
tisch (4) angeordnete Polymerschmelze einführbare Faser, die mit einer Vorrichtung zur Bestimmung auf die Faser wirkender Kräfte verbunden ist, ausgebildet/vorhanden ist, am Rezipienten (1) angeordnet ist, und der hängende Tropfen (14) oder die Polymerschmelze auf dem Proben-
tisch (4) im Strahlengang zwischen einer Lichtquelle (15) und einer Optik (16) mit nachfolgender Bildverarbeitung angeordnet ist.

16. Vorrichtung zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Polymerschmelzen mittels eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß in einem temperierbaren Rezipienten (1) ein Stempel (22) mit ebener, kreisrunder Fläche (23) auf und/oder an der ein Tropfen liegend oder hängend ausgebildet ist, im Strahlengang zwischen einer Lichtquelle (15) und einer Optik (16) mit nachfolgender Bildverarbeitung, angeordnet ist.

17. Vorrichtung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Stempel (22) zumindest teilweise kegelförmig ausgebildet ist und die kreisrunde Fläche (23) und die kegelförmige Mantelfläche (24) einen Winkel ungleich 90° einschließen.

18. Vorrichtung nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Stempel (22) mittels eines Halters (25) oder einer Halterung (30) fixiert ist.

19. Vorrichtung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß an der Halterung (30) eine Küvette (38) vorhanden ist, in der der Stempel (22) mit hängendem Tropfen (14) im Strahlengang zwischen der Lichtquelle (15) und Optik (16) angeordnet ist.

20. Vorrichtung nach Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, daß in der Küvette (38) ein zweites aufgeschmolzenes Polymer vorgelegt ist, in das der hängende Tropfen (14) zur Grenzflächenbestimmung eintaucht.

21. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 15 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß eine zweite Optik (16') mit einer nachfolgend angeordneten Kamera (17') zur ersten Optik (16) geneigt angeordnet ist, mit der die Tropfenkontur(en) aus einem anderen Winkel anvisiert und der nachfolgenden Bildverarbeitung (19, 20) übermittelbar ist.

22. Vorrichtung nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Optik (16') in bezug zur ersten Optik (16) in einem Winkelbereich zwischen 0 und 90° schwenkbar ist.

23. Vorrichtung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die temperierbare Spritze (2) im Strahlengang in vertikaler Richtung bewegbar ist.

24. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 15 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß der temperierbare Proben- 14
tisch (4) definiert in vertikaler und/oder horizontaler Richtung bewegbar ist.

25. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 15 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß im Proben- 14
tisch (4) eine Heizung und eine Kühlung integriert und daran angeordnet sind.

26. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 15 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß der Proben- 14
tisch (4) mittels durch Kanäle führungsfähigem Stickstoff kühlbar und mittels elektrischer Heizung erwärmbar ist.

27. Vorrichtung nach Anspruch 15 oder 23, dadurch gekennzeichnet, daß an der Kanüle (3) der Spritze (2) eine Vorrichtung zur Abrennung eines hängenden Tropfens vorhanden ist.

28. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 15 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß die Lichtquelle (15) monochromatisches Licht einer ausgewählten Wellenlänge aussendet oder am Lichtaustritt der Lichtquelle (15) ein optisches Filter angeordnet ist. 5
29. Vorrichtung nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß das optische Filter austauschbar ist.
30. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 15, 23 oder 27, dadurch gekennzeichnet, daß unterhalb der Faser auf dem Probentisch ein temperierbares Gefäß zur Aufnahme einer geschmolzenen Polymerprobe mit einem Durchmesser, der wesentlich größer als der Durchmesser der Faser ist, angeordnet ist. 10

Hierzu 5 Seite(n) Zeichnungen

15

20

25

30

35

40

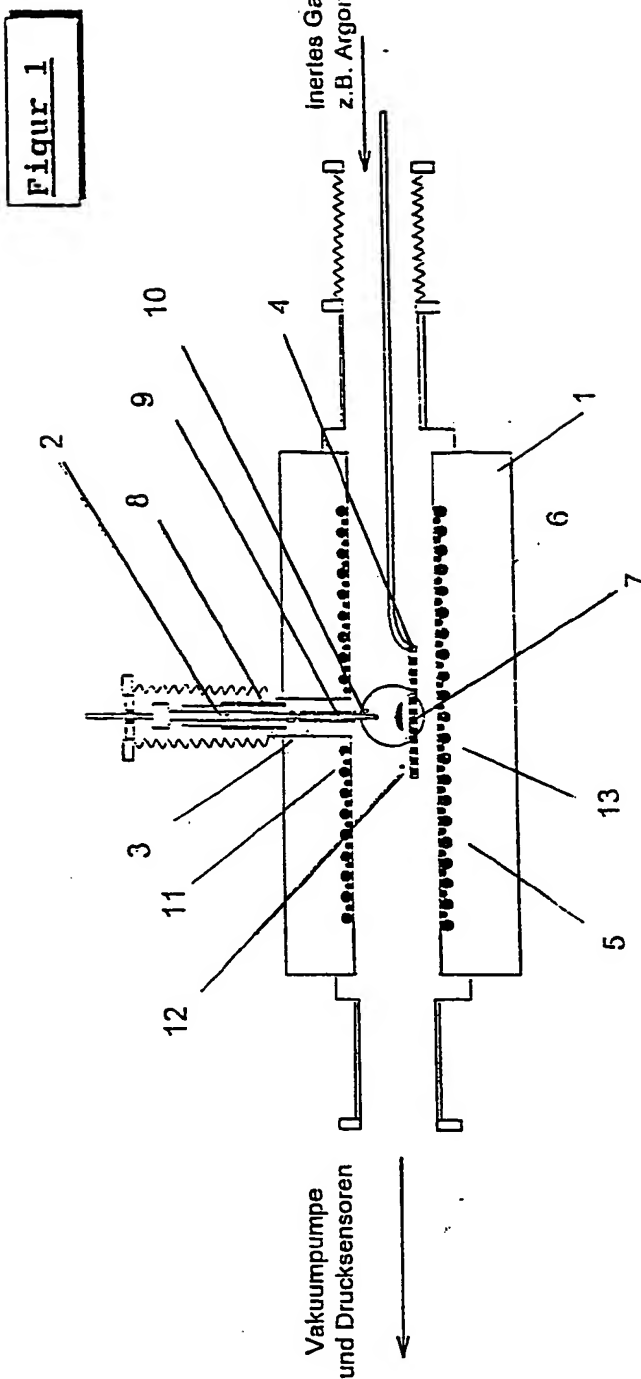
45

50

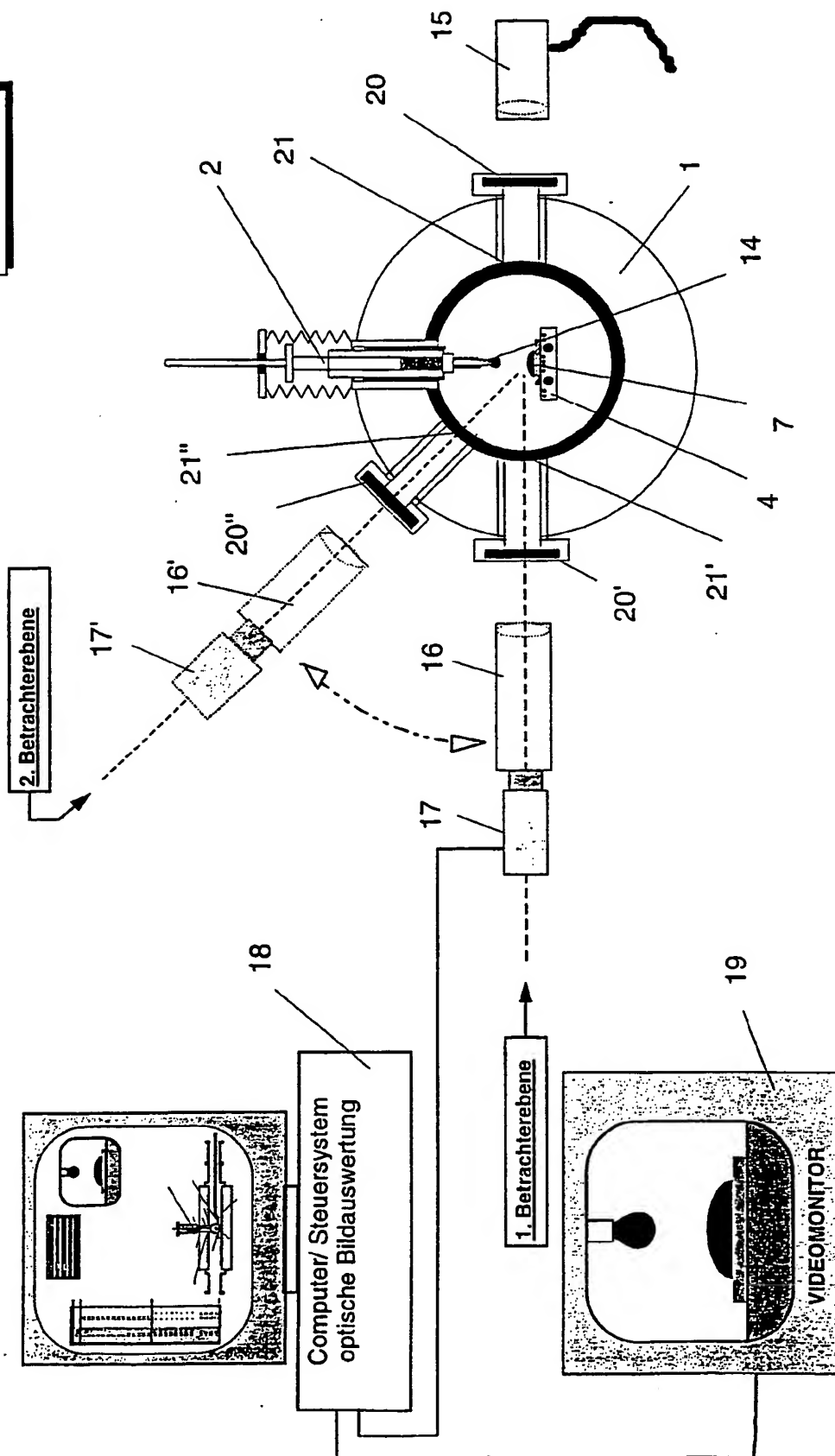
55

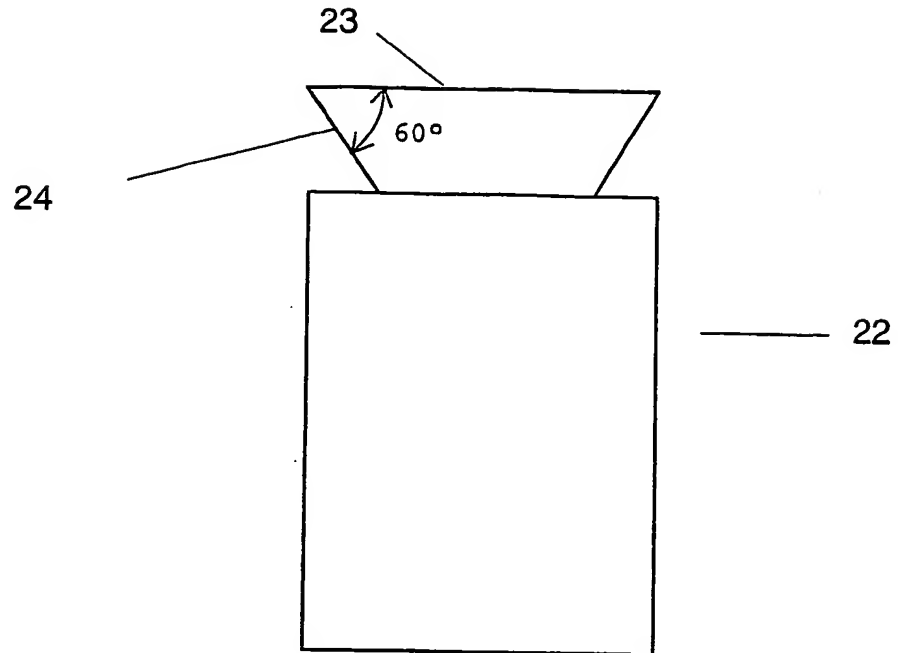
60

65

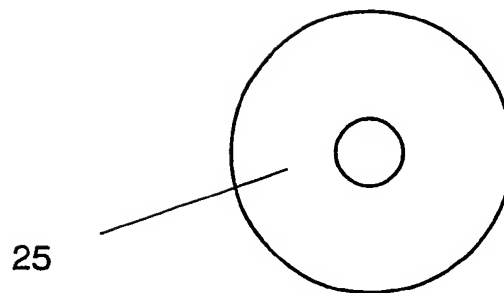


Figur 2

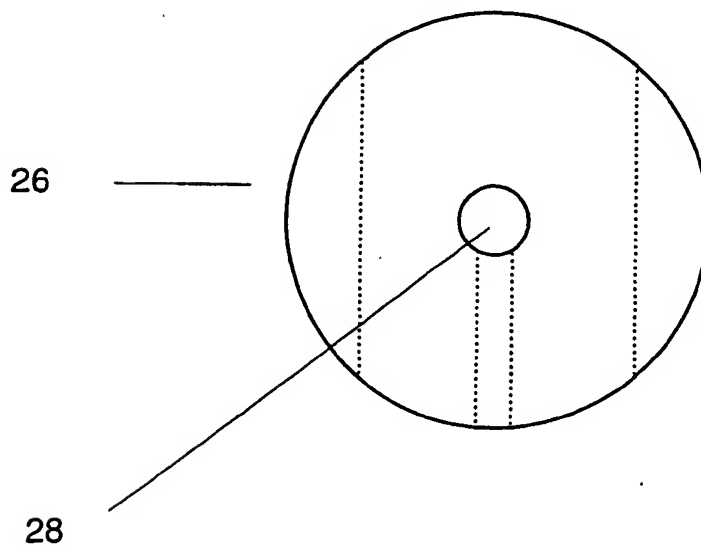
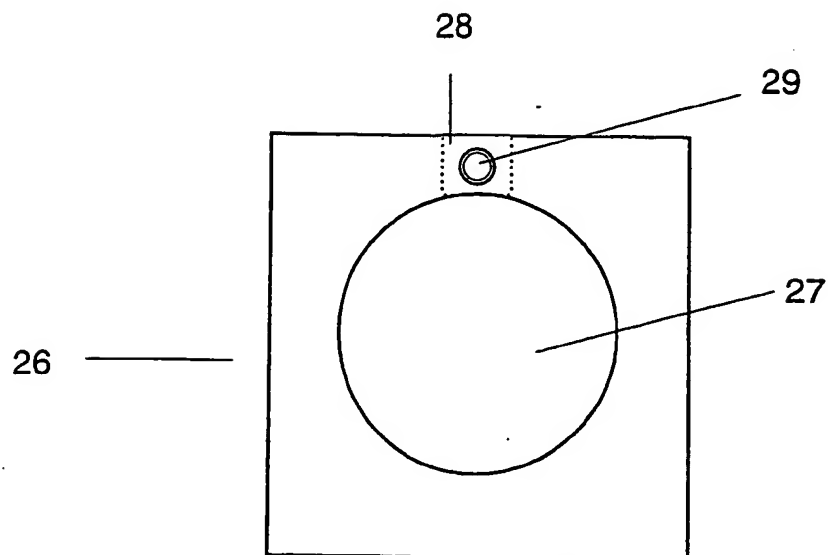




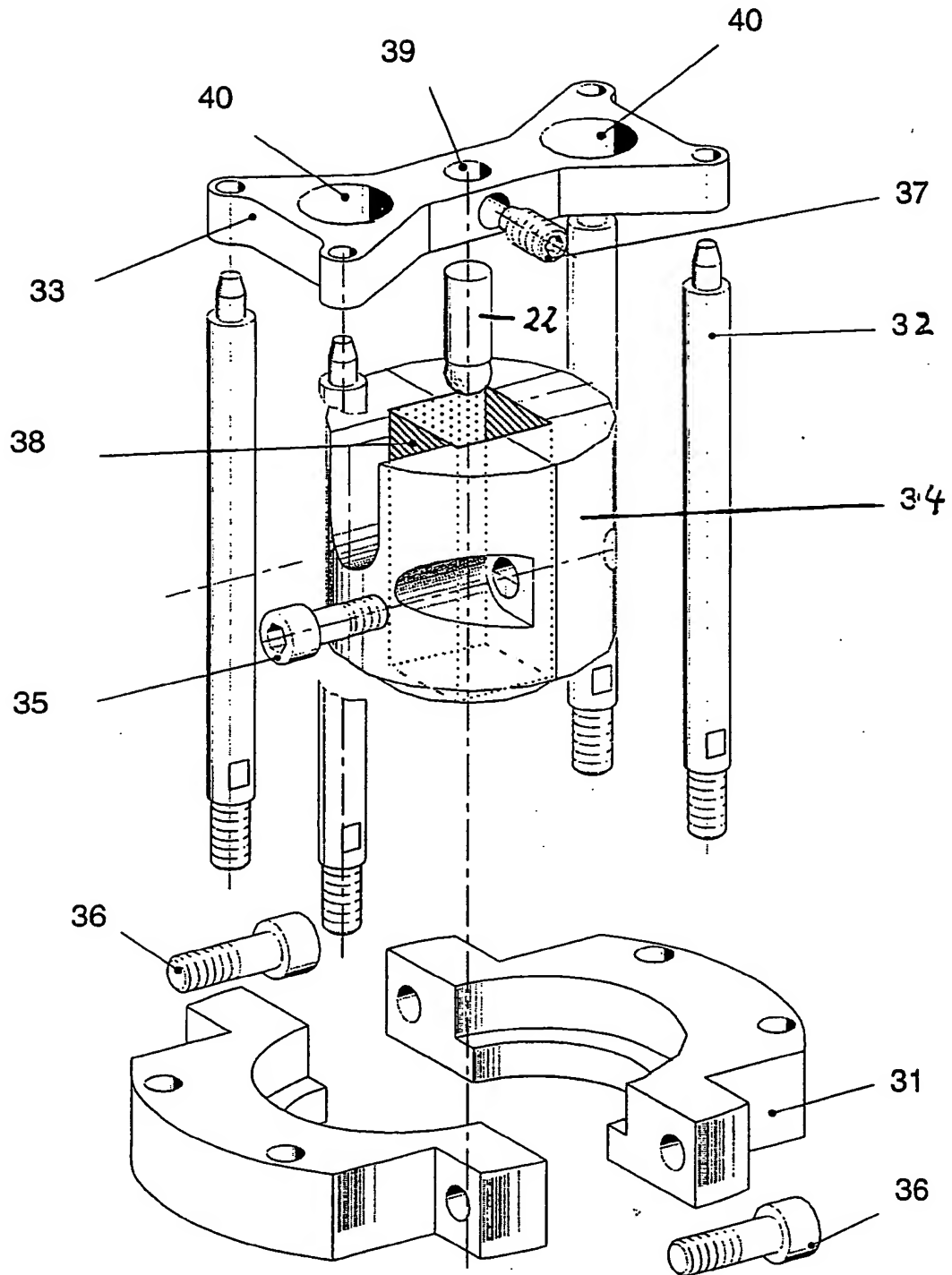
Figur 3



Figur 4



Figur 5



Figur 6